

特許協力条約に基づく国際出願願書

紙面による写し(注意:電子データが原本となります)

0	受理官庁記入欄	
0-1	国際出願番号	
0-2	国際出願日	
0-3	(受付印)	
0-4	様式-PCT/RO/101 この特許協力条約に基づく国際出願願書は、	
0-4-1	右記によって作成された。	JPO-PAS 0320
0-5	申立て 出願人は、この国際出願が特許協力条約に従って処理されることを請求する。	
0-6	出願人によって指定された受理官庁	日本国特許庁 (R0/JP)
0-7	出願人又は代理人の書類記号	SA102Y-1521
I	発明の名称	モノスルホニウム塩の製造方法、カチオン重合開始剤、硬化性組成物および硬化物
II	出願人	
II-1	この欄に記載した者は	出願人である (applicant only)
II-2	右の指定国についての出願人である。	米国を除く全ての指定国 (all designated States except US)
II-4ja	名称	サンアプロ株式会社
II-4en	Name:	SAN-APRO LIMITED
II-5ja	あて名	6050995 日本国
II-5en	Address:	京都府京都市東山区一橋野本町11番地 11, Ikkyonomoto-cho, Higashiyama-ku, Kyoto-shi Kyoto 6050995 Japan
II-6	国籍(国名)	日本国 JP
II-7	住所(国名)	日本国 JP
II-11	出願人登録番号	000106139

特許協力条約に基づく国際出願願書

紙面による写し(注意:電子データが原本となります)

III-1	その他の出願人又は発明者	
III-1-1	この欄に記載した者は	出願人及び発明者である (applicant and inventor)
III-1-2	右の指定国についての出願人である。	米国のみ (US only)
III-1-4ja	氏名(姓名)	伊達雅志
III-1-4en	Name (LAST, First):	DATE Masashi
III-1-5ja	あて名	6050995
III-1-5en	Address:	日本国 京都府京都市東山区一橋野本町 1 1 番地 11, Ikkyonomoto-cho, Higashiyama-ku, Kyoto-shi Kyoto 6050995
III-1-6	国籍(国名)	Japan
III-1-7	住所(国名)	日本国 JP
III-2	その他の出願人又は発明者	
III-2-1	この欄に記載した者は	出願人及び発明者である (applicant and inventor)
III-2-2	右の指定国についての出願人である。	米国のみ (US only)
III-2-4ja	氏名(姓名)	木村秀基
III-2-4en	Name (LAST, First):	KIMURA Hideki
III-2-5ja	あて名	6050995
III-2-5en	Address:	日本国 京都府京都市東山区一橋野本町 1 1 番地 11, Ikkyonomoto-cho, Higashiyama-ku, Kyoto-shi Kyoto 6050995
III-2-6	国籍(国名)	Japan
III-2-7	住所(国名)	日本国 JP
III-3	その他の出願人又は発明者	
III-3-1	この欄に記載した者は	出願人及び発明者である (applicant and inventor)
III-3-2	右の指定国についての出願人である。	米国のみ (US only)
III-3-4ja	氏名(姓名)	山下進二
III-3-4en	Name (LAST, First):	YAMASHITA Shinji
III-3-5ja	あて名	6050995
III-3-5en	Address:	日本国 京都府京都市東山区一橋野本町 1 1 番地 11, Ikkyonomoto-cho, Higashiyama-ku, Kyoto-shi Kyoto 6050995
III-3-6	国籍(国名)	Japan
III-3-7	住所(国名)	日本国 JP

特許協力条約に基づく国際出願願書

紙面による写し(注意:電子データが原本となります)

III-4	その他の出願人又は発明者	
III-4-1	この欄に記載した者は	出願人及び発明者である (applicant and inventor)
III-4-2	右の指定国についての出願人である。	米国のみ (US only)
III-4-4ja	氏名(姓名)	山元二郎
III-4-4en	Name (LAST, First):	YAMAMOTO Jiro
III-4-5ja	あて名	6050995
III-4-5en	Address:	日本国 京都府京都市東山区一橋野本町 1 1 番地 11, Ikkyonomoto-cho, Higashiyama-ku, Kyoto-shi Kyoto 6050995
III-4-6	国籍(国名)	Japan
III-4-7	住所(国名)	日本国 JP
IV-1	代理人又は共通の代表者、通知のあて名 下記の者は国際機関において右記のごとく 出願人のために行動する。	代理人 (agent)
IV-1-1ja	氏名(姓名)	荒井鐘司
IV-1-1en	Name (LAST, First):	ARAI Shoji
IV-1-2ja	あて名	1030023
IV-1-2en	Address:	日本国 東京都中央区日本橋本町 4 丁目 4 番 1 1 号 永井ビル 荒井山本法律特許事務所 ARAI-YAMAMOTO & CO., Nagai Bldg., 4-11, Nihonbashihoncho 4-chome, Chuo-ku Tokyo 1030023
IV-1-3	電話番号	Japan 03-3270-0858
IV-1-4	ファクシミリ番号	03-3246-0760
IV-1-5	電子メール	sanpat@blue.ocn.ne.jp
IV-1-6	代理人登録番号	100093735
IV-2	その他の代理人	筆頭代理人と同じあて名を有する代理人 (additional agent(s) with the same address as first named agent)
IV-2-1ja	氏名	河野尚孝(100105429); 嶋崎英一郎(100108143)
IV-2-1en	Name(s)	KOUNO Naotaka(100105429); SHIMAZAKI Eiichiro(100108143)
V	国の指定	
V-1	この願書を用いてされた国際出願は、規則 4.9(a)に基づき、国際出願の時点で拘束さ れる全てのPCT締約国を指定し、取得しうる あらゆる種類の保護を求め、及び該当する 場合には広域と国内特許の両方を求める 国際出願となる。	
VI-1	先の国内出願に基づく優先権主張	
VI-1-1	出願日	2003年 06月 25日 (25.06.2003)
VI-1-2	出願番号	2003-180712
VI-1-3	国名	日本国 JP

特許協力条約に基づく国際出願願書

紙面による写し(注意:電子データが原本となります)

VI-2	優先権証明書送付の請求 上記の先の出願のうち、右記の番号のものについては、出願書類の認証謄本を作成し国際事務局へ送付することを、受理官庁に対して請求している。	VI-1	
VII-1	特定された国際調査機関(ISA)	日本国特許庁 (ISA/JP)	
VIII	申立て	申立て数	
VIII-1	発明者の特定に関する申立て	—	
VIII-2	出願し及び特許を与えられる国際出願日における出願人の資格に関する申立て	—	
VIII-3	先出願の優先権を主張する国際出願日における出願人の資格に関する申立て	—	
VIII-4	発明者である旨の申立て(米国を指定国とする場合)	—	
VIII-5	不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て	—	
IX	照合欄	用紙の枚数	添付された電子データ
IX-1	願書(申立てを含む)	5	✓
IX-2	明細書	27	✓
IX-3	請求の範囲	1	✓
IX-4	要約	1	✓
IX-5	図面	0	✓
IX-7	合計	34	
IX-8	添付書類 手数料計算用紙	添付	添付された電子データ
IX-17	PCT-SAFE 電子出願	—	—
IX-19	要約書とともに提示する図の番号		
IX-20	国際出願の使用言語名	日本語	
X-1	出願人、代理人又は代表者の記名押印	/100093735/	
X-1-1	氏名(姓名)	荒井鐘司	
X-1-2	署名者の氏名		
X-1-3	権限		

受理官庁記入欄

10-1	国際出願として提出された書類の実際の受理の日	
10-2	図面	
10-2-1	受理された	
10-2-2	不足図面がある	
10-3	国際出願として提出された書類を補完する書類又は図面であってその後期間内に提出されたものの実際の受理の日(訂正日)	
10-4	特許協力条約第11条(2)に基づく必要な補完の期間内の受理の日	
10-5	出願人により特定された国際調査機関	ISA/JP
10-6	調査手数料未払いにつき、国際調査機関に調査用写しを送付していない	

SA102Y-1521

5/5

特許協力条約に基づく国際出願願書

紙面による写し(注意:電子データが原本となります)

国際事務局記入欄

11-1	記録原本の受理の日	
------	-----------	--

PCT手数料計算用紙(願書付属書)

紙面による写し(注意:電子データが原本となります)
 [この用紙は、国際出願の一部を構成せず、国際出願の用紙の枚数に算入しない]

0	受理官庁記入欄			
0-1	国際出願番号			
0-2	受理官庁の日付印			
0-4	様式-PCT/RO/101(付属書)			
0-4-1	このPCT手数料計算用紙は、 右記によって作成された。	JPO-PAS 0320		
0-9	出願人又は代理人の書類記号	SA102Y-1521		
2	出願人	サンアプロ株式会社		
12	所定の手数料の計算	金額/係数	小計 (JPY)	
12-1	送付手数料 T	⇒	13000	
12-2	調査手数料 S	⇒	97000	
12-3	国際出願手数料 (最初の30枚まで) i1	116000		
12-4	30枚を越える用紙の枚数	4		
12-5	用紙1枚の手数料 (X)	1200		
12-6	合計の手数料 i2	4800		
12-7	i1 + i2 = i	120800		
12-12	fully electronic filing fee reduction R	-24900		
12-13	国際出願手数料の合計 (i-R) I	⇒	95900	
12-17	納付すべき手数料の合計 (T+S+I+P)	⇒	205900	
12-19	支払方法	送付手数料: 予納口座引き落としの承認 調査手数料: 予納口座引き落としの承認 国際出願手数料: 銀行口座への振込み		
12-20	予納口座 受理官庁	日本国特許庁 (R0/JP)		
12-20-1	上記手数料合計額の請求に対する承認	✓		
12-21	予納口座番号	172293		
12-22	日付	2004年 06月 25日 (25. 06. 2004)		
12-23	記名押印			

明 細 書

モノスルホニウム塩の製造方法、カチオン重合開始剤、硬化性組成物および硬化物

技術分野

[0001] 本発明は、カチオン重合開始剤として有用なモノスルホニウム塩、特にアリール基（芳香環）を有する高純度のモノスルホニウム塩（1分子中にスルホニオ基を1個有するスルホニウム塩）の製造方法、カチオン重合開始剤、硬化性組成物および硬化物に関する。

背景技術

[0002] 従来、光カチオン重合開始能が高い重合開始剤として、トリアリールスルホニウムの BF_4 、 PF_6 、 AsF_6 および SbF_6 塩が知られ、賞用されている。

しかし、従来提案されているスルホニウム塩の製造方法、例えば、硫酸などの無機酸やメタンスルホン酸などの強有機酸の存在下、スルフィドとスルホキシドとを縮合させた後、アルカリ金属の BF_4 、 PF_6 、 AsF_6 あるいは SbF_6 塩などの水溶液中で複分解させる方法（例えば、特許文献1、2参照）では、1分子中に1個のスルホニオ基を有するモノスルホニウム塩以外に、1分子中に2個のスルホニオ基を有するビススルホニウム塩が生成する。

一般に、モノスルホニウム塩に比べてビススルホニウム塩は、光重合開始能は高いものの、カチオン重合性モノマーや必要に応じて使用される希釈溶剤に対する溶解度が低いため、これらに必要濃度のスルホニウム塩を添加し溶解した後、そのスルホニウム塩溶液からビススルホニウム塩が、経日的に析出、沈降するという問題が発生することがある。

また、ビススルホニウム塩を含むカチオン重合性組成物は、経日的に増粘し易く、長期間保存できないという問題もある。

かかる問題点は、有機溶剤からの再結晶等の手段により、モノスルホニウム塩とビススルホニウム塩の混在するスルホニウム塩から、ビススルホニウム塩を除去して精製することで解決できるが、かかる精製を行うと、所望のモノスルホニウム塩の収率が

きく低下するという問題がある。

[0003] そこで、従来のスルホニウム塩の製造方法に伴うビススルホニウム塩の生成の問題を解決するため、本発明者らは、先に、モノスルホニウム塩が主成分として得られる製造方法、すなわち、スルフィドとスルホキシドを、 HBF_4 、 HPF_4 、 HAsF_4 、 HSbF_4 などの強酸の存在下で縮合させ、複分解工程を経ることなく、所望のスルホニウム塩を直接得ることができる製造方法を提案した(特許文献3参照)。

[0004] この出願の発明に関連する先行技術文献情報としては、次のものがある。

特許文献1:特開昭61-100557号公報

特許文献2:特開昭61-212554号公報

特許文献3:特開2002-241363号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、本発明者らが提案した上記方法では、反応液を処理して得られる固状または油状の生成物(以下、生成物と記す)は、ほとんどがモノスルホニウム塩であり、ビススルホニウム塩は、あっても極少量であるが、モノスルホニウム塩の純度は96%以下で、未反応原料が不純物として4%程度以上残存する。

この方法によって得られる生成物は、そのままだでも光カチオン重合塗料の重合開始剤などとして十分使用できるものであるが、意外にも、該生成物を含む光重合組成物を紫外線等で硬化するとき、該生成物中の未反応原料によって硬化速度が阻害され、その結果、該光重合組成物の硬化物の硬度が不十分になるという問題が発生すること、さらに、この問題は、未反応原料の残存量が4%以下であれば起こらないことがわかった。

一方、未反応原料を含む生成物は、エタノール等の溶剤を用いた洗浄、再結晶により精製することができるが、このような精製を行うことにより、スルホニウム塩の収率が数%から10%程度低下するという問題がある。

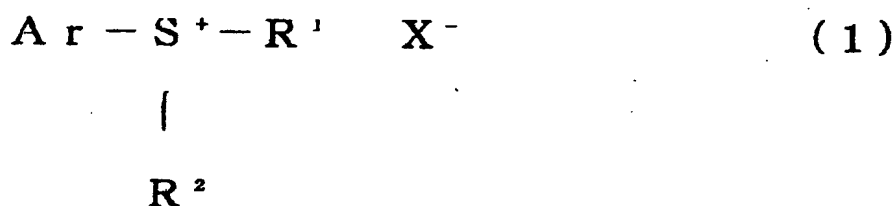
[0006] 本発明は、洗浄、再結晶による精製を行うことなく、高純度のモノスルホニウム塩、すなわち、未反応原料の残存量が4%以下の生成物を高収率で得ることができ、さらに、高沸点溶剤のモノスルホニウム塩溶液として得ることもできる、効率的なモノスル

ホニウム塩の製造方法、有機溶剤に対する溶解性に優れたカチオン重合開始剤、さらには、長期保存性の良好な硬化性組成物、および硬化物の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

- [0007] 本発明のモノスルホニウム塩の製造方法は、アリアル化合物(a)、スルホキシド化合物(b)、脱水剤(c)、およびアルカリ金属またはアルカリ土類金属の BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- または SbF_6^- 塩(d)を反応系内に仕込んだ後に、無機酸(e)を仕込んで、アリアル化合物(a)とスルホキシド化合物(b)を脱水縮合させることを特徴とする、一般式(1)で示されるモノスルホニウム塩の製造方法である。

[化1]



(式中、Arは置換されていてもよいアリアル基を表す。 R^1 、 R^2 は置換されていてもよい炭化水素基または複素環基を表し、互いに同一であっても異なってもよい。 X^- は BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- または SbF_6^- を表す。)

- [0008] より具体的には、本発明のモノスルホニウム塩の製造方法は、必要により溶媒中で、アリアル化合物(a)、スルホキシド化合物(b)、脱水剤(c)、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- または SbF_6^- 塩(d)を反応系内に仕込んだ後に、無機酸(e)を仕込んで、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- または SbF_6^- 塩(d)と、硫酸のような無機酸(e)との反応により、強酸(h)、すなわち、 HBF_4 、 HPF_6 、 HAsF_6 または HSbF_6 を発生させ、この強酸(h)および脱水剤(c)の存在下、アリアル化合物(a)とスルホキシド化合物(b)を高反応率で脱水縮合させて、所望のモノスルホニウム塩を高純度、高収率で得る製造方法である。

発明の効果

- [0009] 本発明の製造方法によれば、未反応原料が少なく、高純度のモノスルホニウム塩を高収率で得ることができる。また、該製造方法により得られたモノスルホニウム塩からなるカチオン重合開始剤は、カチオン重合性モノマーに配合する際において、有機

溶剤に対する溶解性に優れる。配合したカチオン重合性硬化性組成物は、貯蔵安定性、硬化性に優れ、これを硬化させることによって、良好な硬度を有する硬化物が得られる。

したがって、本発明の製造方法で得られるスルホニウム塩は、カチオン重合性の塗料、コーティング剤、インキ、レジストフィルム、液状レジスト、接着剤、成型材、注型材料、パテ、ガラス繊維含浸剤、目止め剤、および光造形用の樹脂などを、光、電子線、X線などの活性エネルギー線で硬化させるためのカチオン重合開始剤として好適である。

発明を実施するための最良の形態

[0010] 本発明の製造方法において、反応系内に仕込むアリール化合物(a)は、一般式(1)で表されるスルホニウム塩中の、置換されていてもよいアリール基(Ar)を導入する作用を果たす。

このアリール化合物(a)としては、単環式または縮合多環式の無置換のアリール化合物、例えば、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ナフタセン、ピレン;アルキル基で置換されたアリール化合物、例えば、トルエン、クメン、tert-ブチルベンゼン、キシレン、エチルベンゼン、ドデシルベンゼン、1-メチルナフタレン、1H-インデン;アリール基で置換されたアリール化合物、例えば、ビフェニル、ビフェニレン、1, 2'-ビナフチル、2-フェニルナフタレン;ニトロ基、ニトリル基、ヒドロキシ基、ハロゲン等で置換されたアリール化合物、例えば、ニトロベンゼン、ベンゾニトリル、フェノール、クロロベンゼン、フルオロベンゼン;置換されていてもよいアルコキシ基で置換されたアリール化合物、例えば、アニソール、エトキシベンゼン、1-メトキシナフタレン、ベンジルフェニルエーテル、ベンゾフラン;置換されていてもよいアリールオキシ基で置換されたアリール化合物、例えば、ジフェニルエーテル、2-エトキシナフタレン、4-フェノキシフェノール、キサントレン;アルキルスルホニル基で置換されたアリール化合物、例えば、メチルフェニルスルホン;アリールスルホニル基で置換されたアリール化合物、例えば、ジフェニルスルホン;置換されていてもよいアシル基で置換されたアリール化合物、例えば、アセトフェノン、アセチルアセトフェノン、2-フェニルアセトフェノン;置換されていてもよいアロイル基で置換されたアリール化合物、例え

ば、ベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、キサントン;置換されていてもよいアルキルチオ基で置換されたアリール化合物、例えば、チオアニソール、エチルチオベンゼン、ベンゾチオフェン、ベンジルフェニルスルフィド、フェナシルフェニルスルフィド;置換されていてもよいアリールチオ基で置換されたアリール化合物、例えば、ジフェニルスルフィド、ジベンゾチオフェン、(2-メチルフェニル)フェニルスルフィド、(4-メチルフェニル)フェニルスルフィド、2, 2'-ジトリルスルフィド、2, 3'-ジトリルスルフィド、2-フェニルチオナフタレン、9-フェニルチオアントラセン、(3-クロロフェニル)フェニルスルフィド、(4-クロロフェニル)フェニルスルフィド、3, 3'-ジクロロジフェニルスルフィド、(3-ブロモフェニル)フェニルスルフィド、2, 2'-ジブロモジフェニルスルフィド、3, 3'-ジブロモジフェニルスルフィド、(2-メトキシフェニル)フェニルスルフィド、フェノキサチン、チオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-メトキシチオキサントン、4, 4'-ジフェニルチオベンゾフェノン、4, 4'-ジフェニルチオジフェニルエーテル、4, 4'-ジフェニルチオビフェニル、(4-フェニルチオフェニル)フェニルスルフィド、(4-ベンゾイルフェニル)フェニルスルフィド、(2-クロロ-4-ベンゾイルフェニル)フェニルスルフィド、(2-メチルチオベンゾイルフェニル)フェニルスルフィド等が挙げられる。

- [0011] これらのアリール化合物(a)のうち好ましいものは、単環式または縮合多環式の無置換のアリール化合物、ヒドロキシ基、ハロゲン原子で置換されたアリール化合物、いずれも置換されていてもよいアルキル基、アリール基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アロイル基、アルキルチオ基、アリールチオ基で置換されたアリール化合物、より好ましくは、無置換のアリール化合物、ヒドロキシル基、ハロゲン原子で置換されたアリール化合物、置換されていてもよいアルキル基、アルキルオキシ基、アロイル基、アリールチオ基により置換されたアリール化合物である。

特に、ベンゼン、フェノール、クロロベンゼン、フルオロベンゼン、トルエン、tert-ブチルベンゼン、アニソール、ベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、ジフェニルスルフィド、(4-クロロフェニル)フェニルスルフィド、2-フェニルチオナフタレン、9-フェニルチオアントラセン、(4-フェニルチオフェニル)フェニルスルフィド、4, 4'-ジフェニルチオビフェニル、(4-ベンゾイルフェニル)フェニルスルフィド、(2-クロロ

ー4ーベンゾイルフェニル)フェニルスルフィド、4, 4'ージフェニルチオベンゾフェノン、チオキサントン、2ーイソプロピルチオキサントンが好ましい。これらのアリール化合物(a)は、単独で使用してもよく、また2種以上を併用してもよい。

[0012] 本発明の製造方法において、反応系内に仕込むスルホキシド化合物(b)は、一般式(2)で示され、前述のアリール化合物(a)と脱水縮合して、一般式(1)中のスルホニオ基を形成する。

[化2]



R^1 、 R^2 は置換されていてもよい炭化水素基または複素環基を表し、互いに同一であっても異なってもよい。 R^1 、 R^2 としては、例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、オクチル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、ナフチル基、アントリル基等のアリール基；ピリジル基、フルフリル基等の芳香族複素環基等が挙げられる。さらに、 R^1 、 R^2 は互いに結合して、テトラメチレン基のような環を形成していてもよい。

[0013] R^1 、 R^2 は置換基で置換されていてもよく、該置換基の例としては、メチル基、エチル基等のアルキル基；フェニル基、ナフチル基、アントリル基等のアリール基；メキシ基等のアルキルオキシ基；フェノキシ基等のアリールオキシ基；メチルチオ基等のアルキルチオ基；フェニルチオ基等のアリールチオ基；アセチル基等のアシル基；ベンゾイル基等のアロイル基；アセトキシ基等のアシロキシ基；ベンゾイロキシ基等のアロイロキシ基；さらには、ニトリル基、ニトロ基、ヒドロキシ基、およびハロゲン原子等が挙げられる。

[0014] スルホキシド化合物(b)の具体例としては、ジメチルスルホキシド、メチルエチルスルホキシド、テトラメチレンスルホキシド、ジフェニルスルホキシド、ジベンゾチオフェンーSーオキシド、(4ーメチルフェニル)フェニルスルホキシド、4, 4'ージメチルジフェ

ニルスルホキシド、4, 4'-ジメトキシジフェニルスルホキシド、4-メチルチオジフェニルスルホキシド、(4-フェニルチオフェニル)フェニルスルホキシド、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホキシド等が挙げられる。これらのスルホキシド化合物(b)は、単独で使用してもよく、また2種以上を併用してもよい。

前記スルホキシド化合物(b)のうち好ましいものは、置換されていてもよいジアリールスルホキシド化合物、特に、ジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジメチルジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジメトキシジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホキシドである。

スルホキシド化合物(b)は、市販のものや別途合成したものを使用してもよく、また、必要により、反応系内で該当するスルフィド化合物と過酸化水素等の過酸化物との反応により発生させることもできる。

[0015] 本発明の製造方法において、反応系内に仕込むアリール化合物(a)とスルホキシド化合物(b)のモル比は、通常、1:(0.8~1.2)、好ましくは、1:(0.9~1.1)である。1モルのアリール化合物(a)に対して、スルホキシド化合物(b)が0.8モル未満では、生成物中に未反応のアリール化合物(a)が4%以上残存し、また、1.2モルを超えると、未反応のスルホキシド化合物(b)が4%以上残存することになり、いずれも硬化性不良の原因となる。

[0016] 本発明の製造方法は、アリール化合物(a)とスルホキシド化合物(b)とを脱水縮合させるものであるため、反応系内に過剰の水分があると反応が遅くなり、モノスルホニウム塩の収率が低下する。このため、反応系内から水分を除去する目的で、脱水剤(c)を使用する。

脱水剤(c)としては、五酸化リン等の無機酸化物、ポリリン酸等の無機酸、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水フタル酸等の有機酸無水物などが挙げられる。これらの脱水剤(c)は、単独で使用してもよく、また2種以上を併用してもよい。これらのうち好ましいものは、無水酢酸等の有機酸無水物、特に、無水酢酸である。

脱水剤(c)は、スルホニウム塩を高収率で得るために重要であり、その使用量は、(

a)と(b)の反応時における反応系内の水分が、反応系全体の重量に対して3%以下、好ましくは1%以下になるように、理論量もしくは、それよりも少し過剰に使用する。例えば、無水酢酸を脱水剤として使用する場合、その使用量は、反応系内の水分1モルに対し、通常、1.0～3.0モル、好ましくは1.0～1.5モルの範囲である。ここで反応系内の水分とは、使用する無機酸(e)および溶媒中の水のほか、アリアル化合物(a)とスルホキンド化合物(b)の脱水縮合により生成する水の合計量をいう。

[0017] 本発明の製造方法において、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の BF_4 、 PF_6 、 AsF_6 または SbF_6 塩(d)は、無機酸(e)と反応して、強酸(h)を発生する。アルカリ金属またはアルカリ土類金属の BF_4 、 PF_6 、 AsF_6 または SbF_6 塩(d)としては、容易に入手できる市販品を使用するのが好ましい。具体的には、Na、KまたはBaの BF_4 、 PF_6 、 AsF_6 または SbF_6 塩である。

無機酸(e)としては、硫酸、リン酸、塩酸等が挙げられる。なお、無機酸(e)の替わりに、メタンスルホン酸のような強有機酸を使ってもよいが、コストが高くなるため好ましくない。

無機酸(e)の濃度は、高濃度であることが好ましく、通常、50%以上、好ましくは80%以上、特に好ましくは95%以上である。具体的には、濃度98%以上の濃硫酸、リン酸、塩化水素ガスが好ましい。これらのうち、濃硫酸が取り扱い易く、特に好ましい。

本発明の製造方法において、反応系内に仕込むスルホキンド化合物(b)とアルカリ金属またはアルカリ土類金属の BF_4 、 PF_6 、 AsF_6 または SbF_6 塩(d)のモル比は、通常、1:(0.9～2.0)、好ましくは、1:(1.0～1.5)である。1モルのスルホキンド化合物(b)に対してアルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩(d)が0.9モル未満では、目的のモノスルホニウム塩の収率が低くなり、2.0モルを超えるとコスト高となる。

[0018] アルカリ金属またはアルカリ土類金属の BF_4 、 PF_6 、 AsF_6 または SbF_6 塩(d)と無機酸(e)の使用量は、通常、理論量でよいが、無機酸(e)の量を理論量の0.5～4倍の範囲で変化させても良好な結果が得られる。例えば、 NaPF_6 と硫酸との反応の場合の理論量は、1モルの NaPF_6 に対して、硫酸1モルであるが、硫酸量を0.5～4.0モルの範囲で変化させてもよい。硫酸量が0.5モル未満の場合、必要量の HPF_6 が発

生しない場合があり、硫酸量が4.0モルを超える場合は、アリアル化合物(a)あるいはスルホキシド化合物(b)のスルホン化が起こり、また廃酸量が増えるため好ましくない。

- [0019] 本発明の製造方法は、必要により、溶媒の存在下で行ってもよい。その場合に用いる溶媒としては、例えば、ジエチルエーテル等のエーテル類、ジクロロメタン等の塩素系有機溶剤、メタノール、エタノール等のアルコール類、アセトン等のケトン類、酢酸等の有機酸、無水酢酸、無水プロピオン酸等の有機酸無水物、アセトニトリル等の極性有機溶剤などが挙げられる。これらの溶媒は、単独で使用してもよく、また2種以上を併用してもよい。

上記溶媒のうち好ましいものは、ジエチルエーテル等のエーテル類、ジクロロメタン等の塩素系有機溶剤、酢酸等の有機酸、および無水酢酸、無水プロピオン酸等の有機酸無水物、アセトニトリル等の極性有機溶剤、特に、ジエチルエーテル、ジクロロメタン、酢酸、無水酢酸、アセトニトリルである。

上記溶媒は、無機酸(e)の投入前に他の原料と一緒に仕込んでよく、また、無機酸(e)の投入と同時に、あるいは無機酸(e)の投入後に仕込んでよい。

上記溶媒の使用量は、アリアル化合物(a)、スルホキシド化合物(b)、脱水剤(c)、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の BF_4 、 PF_6 、 AsF_6 または SbF_6 塩(d)、無機酸(e)、および該溶媒の合計質量に対して、通常、0～80%、好ましくは20～60%である。

- [0020] 本発明の製造方法では、モノスルホニウム塩を高純度で得るために、各原料の仕込み順序が重要である。従来の技術で述べたように、モノスルホニウム塩を比較的多く製造できる従来の方法(特許文献3参照)、すなわち、例えば、脱水剤、溶媒を仕込み、スルホキシド化合物、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の BF_4 、 PF_6 、 AsF_6 または SbF_6 塩を均一混合した後、無機酸を投入して強酸を発生させ、次いでアリアル化合物を滴下して反応させる方法では、得られる生成物中のモノスルホニウム塩の含有量は96%以下で、光カチオン重合を阻害し得る量の未反応原料が残る。

これに対して、本発明の製造方法では、アリアル化合物(a)、スルホキシド化合物(b)、脱水剤(c)とアルカリ金属またはアルカリ土類金属の BF_4 、 PF_6 、 AsF_6 または SbF_6

塩(d)を反応系内に仕込んだ後に、無機酸(e)、好ましくは濃硫酸を滴下して、アリール化合物(a)とスルホキシド化合物(b)を脱水縮合させる。

この製造方法では、当初の反応系内にアリール化合物(a)やスルホキシド化合物(b)の副反応、例えば、スルホン化を誘発し得る無機酸(e)、例えば、硫酸が存在せず、また、滴下された無機酸(e)は直ちに強酸(h)発生に消費され、さらに、この強酸(h)が、直ちにアリール化合物(a)とスルホキシド化合物(b)との脱水縮合に供せられる。これらの結果、アリール化合物(a)とスルホキシド化合物(b)の副反応が抑制され、モノスルホニウム塩を高純度、高収率で得ることができる。

本発明の製造方法によれば、得られる生成物中のモノスルホニウム塩の含有量は、通常、96%以上、多くの場合97%以上であり、未反応原料、すなわち、アリール化合物(a)および／またはスルホキシド化合物(b)の残存量は、通常、4.0%以下、多くの場合3.0%以下である。この未反応のアリール化合物(a)および／またはスルホキシド化合物(b)の残存量が4.0%より多くなると、前記したように、得られた最終物をカチオン重合性モノマーに配合して硬化性組成物として使用する場合に光硬化性が低下し、また、十分な硬さをもった硬化物が得られないという問題が発生する。

なお、子細に見ると、本発明の製造方法において、極少量のビススルホニウム塩が生成することがあるが、その量は1%を超えることはない。

[0021] 本発明の製造方法において、アリール化合物(a)とスルホキシド化合物(b)を脱水縮合させる際の反応温度は、通常、 $-30\sim 120^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0\sim 100^{\circ}\text{C}$ 、特に $20\sim 80^{\circ}\text{C}$ である。

また、その反応時間は、反応温度、反応濃度、攪拌の程度によるが、通常、無機酸(e)の投入後、0.5～24時間、好ましくは、1～10時間である。

[0022] 本発明の製造方法では、脱水剤(c)や溶媒として使用した有機酸無水物、酢酸、ジエチルエーテル等の溶媒は、必要により、アリール化合物(a)とスルホキシド化合物(b)の脱水縮合後、常圧または減圧下で留去することにより容易に回収することができる。

脱水剤(c)および溶媒を回収する際の温度は、通常、 $40\sim 120^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $50\sim 80^{\circ}\text{C}$ である。温度が 120°C を超えると、目的のスルホニウム塩が分解する恐れが

あり、40℃より低いと、脱水剤(c)や溶媒の回収率が低下する恐れがある。回収した脱水剤や溶媒は再使用することができる。

[0023] 本発明の製造方法において、アリアル化合物(a)とスルホキシド化合物(b)を脱水縮合させた反応液から、目的のスルホニウム塩を回収する方法は、得られたスルホニウム塩の性質により異なるが、例えば、まず反応液に水を投入するか、あるいは反応液を水に投入して、モノスルホニウム塩を固状または油状物として分離させ、次いでジクロロメタン、メチルエチルケトン、酢酸エチル等の沸点100℃以下の有機溶剤(f)を用いて、モノスルホニウム塩を溶解させる。この場合、水と沸点100℃以下の有機溶剤(f)を同時に反応液に投入してもよい。その後、モノスルホニウム塩を溶解させた有機層を水洗、および必要により苛性ソーダ水溶液等で中和した後、沸点100℃以下の有機溶剤(f)を留去すること等により、モノスルホニウム塩の含有量が96%以上、未反応のアリアル化合物(a)および／またはスルホキシド化合物(b)が4.0%以下の生成物を得ることができる。

[0024] また、目的のモノスルホニウム塩を溶液として得たい場合は、上記のように、反応液に水を投入するか、あるいは反応液を水に投入することにより分離する固状または油状の生成物に、沸点100℃以下の有機溶剤(f)を加えて溶解させ、得られた有機層を必要により苛性ソーダ水溶液で中和し、水洗を行った後、無水ぼう硝または塩化カルシウムなどで乾燥してもよい。しかし、かかる低沸点溶剤の溶液は、例えば、これを使用したカチオン重合性硬化組成物としたものを金属板等にコーティングして光硬化させた時、硬化塗膜から溶剤臭気が発生するという問題を引き起こす。

このため、モノスルホニウム塩を溶液として得るための溶剤としては、通常、沸点150℃以上の有機溶剤(g)、例えば、プロピレンカーボネート、カルビトール、カルビトールアセテート、γ-ブチロラクトンなどが好ましい。これらのうち、プロピレンカーボネートおよびγ-ブチロラクトンが、カチオン重合性を有するため、特に好ましい。

目的のモノスルホニウム塩を沸点150℃以上の有機溶剤(g)の溶液として得る方法としては、例えば、アリアル化合物(a)とスルホキシド化合物(b)を脱水縮合させた反応液に、水と、次いであるいは同時に、沸点100℃以下の有機溶剤(f)を仕込み、得られた有機層を中和、洗浄した後、沸点150℃以上の有機溶剤(g)を加え、前者の

有機溶剤(f)を常圧または減圧下、通常、120℃以下の温度で留去することにより得られる。沸点150℃以上の有機溶剤(g)は、また、沸点100℃以下の有機溶剤(f)を留去しながら、徐々に加えてよく、また、反応液に沸点100℃以下の有機溶剤(f)を加えると同時に加えてもよい。この方法により、従来行っていたような、一度、目的物を固状または油状物として分離し、これを高沸点溶剤に再溶解するような工程が省略できる。

本発明で得られるモノスルホニウム塩を、沸点150℃以上の有機溶剤(g)の溶液として得るときのモノスルホニウム塩濃度は、通常、35～75%、好ましくは40～70%である。

- [0025] 本発明の製造方法により得られるモノスルホニウム塩は、カチオン重合開始剤として使用される。この場合、本発明のモノスルホニウム塩は単独で、または2種以上を組み合わせ使用してもよく、また、他のカチオン重合開始剤と併用することもできる。

他のカチオン重合開始剤としては、加熱または活性エネルギー線的作用によって強酸を発生する化合物であれば、特に限定なく使用することができ、例えば、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、ホスホニウム塩、ピリジニウム塩あるいは鉄-アレーン錯体などの従来公知なものを挙げることができる。他のカチオン重合開始剤を併用する場合の割合は、本発明で得られるモノスルホニウム塩100質量部(以後、質量部を部と記す)に対して、他のカチオン重合開始剤1～200部、好ましくは5～100部である。

- [0026] 他のカチオン重合開始剤である前記スルホニウム塩としては、例えば、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、4-ジ(p-トルイル)スルホニオ-4'-tert-ブチルフェニルカルボニル-ジフェニルスルフィドヘキサフルオロホスフェート、4-ジ(p-トルイル)スルホニオ-4'-tert-ブチルフェニルカルボニル-ジフェニルスルフィドヘキサフルオロアンチモネート、7-ジ(p-トルイル)スルホニオ-2-イソプロピルーチオキサントンヘキサフルオロホスフェート、7-ジ(p-トルイル)スルホニオ-2-イソプロピルーチオキサントンヘキサフルオロアンチモネート等や特開平7-61964号、特開平8-165290号、米国特許第4231951号、米国特許第4256828号に記載の芳香族スルホニウム塩等を挙げることができる。

また、スルホニウム塩としてビス(4-(ジフェニルスルホニオ)-フェニル)スルフィド、ビスヘキサフルオロホスフェート、ビス(4-(ジフェニルスルホニオ)-フェニル)スルフィド、ビスヘキサフルオロアンチモネートなどのビススルホニウム塩を併用することもできる。但し、これらを大量に併用すると、カチオン重合性モノマーや溶剤への溶解度が低下したり、またカチオン重合性モノマーへの配合物の経時的な増粘が起きたりする。これらのビススルホニウム塩を併用する場合の使用割合は、モノスルホニウム塩100部に対して、通常100部以下、好ましくは20部以下、より好ましくは5部以下である。

[0027] 他のカチオン重合開始剤である前記ヨードニウム塩としては、例えば、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート等や特開平6-184170号、米国特許第4256828号に記載の芳香族ヨードニウム塩等を挙げることができる。

[0028] 他のカチオン重合開始剤である前記ホスホニウム塩としては、例えば、テトラフェニルホスホニウムヘキサフルオロホスフェート、テトラフェニルホスホニウムヘキサフルオロアンチモネート等や特開平6-157624号に記載の芳香族ホスホニウム塩等を挙げることができる。

他のカチオン重合開始剤である前記ピリジニウム塩としては、例えば、特許公報第2519480号、特開平5-222112号に記載のピリジニウム塩等を挙げることができる。

[0029] 本発明の製造方法で得られるモノスルホニウム塩からなる本発明のカチオン重合開始剤を、カチオン重合性化合物に配合することにより、光、電子線、X線などの活性エネルギー線で硬化する本発明の硬化性組成物を得ることができる。

[0030] 本発明のカチオン重合開始剤を配合することができるカチオン重合性化合物としては、例えば、エポキシ化合物、ビニルエーテル化合物、オキセタン化合物、スチレンなどのエチレン性不飽和化合物あるいはスピロオルソエステル、ビシクロオルソエステルのような環状エーテルが挙げられる。

上記エポキシ化合物としては、フェニルグリシジルエーテル、p-tert-ブチルグリシ

ジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、アリールグリシジルエーテル、1, 2-ブチレンオキシド、1, 3-ブタジエンモノオキサイド、1, 2-ドデシレンオキサイド、エピクロロヒドリン、1, 2-エポキシデカン、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、スチレンオキサイド、シクロヘキセンオキサイド、3-メタクリロイルオキシメチルシクロヘキセンオキサイド、3-ビニルシクロヘキセンオキサイド、4-ビニルシクロヘキセンオキサイドなどの単官能エポキシ化合物、1, 1, 3-テトラデカジエンジオキサイド、リモネンジオキサイド、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルー (3, 4-エポキシシクロヘキシル) カルボキシレート、ジ(3, 4-エポキシシクロヘキシル)アジペート、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、o-, m-, p-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、多価アルコールのポリグリシジルエーテル、ポリブタジエングリコールジグリシジルエーテル、メチルメタクリレートや2-エチルヘキシルメタクリレート等の(メタ)アクリレートとグリシジルメタアクリレートとの共重合物などの多官能エポキシ化合物が挙げられる。

- [0031] 上記ビニルエーテル化合物としては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、2-フェノキシエチルビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、ステアシルビニルエーテル、2-アセトキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテルなどのアルキルビニルエーテル化合物、アリールビニルエーテル、2-メタクリロイルオキシエチルビニルエーテル、2-アクリロイルオキシエチルビニルエーテルなどのアルケニルビニルエーテル化合物、フェニルビニルエーテル、p-メトキシフェニルビニルエーテルなどのアリールビニルエーテル化合物、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルピロリドンなどのカチオン重合性窒素含有化合物、ブタンジオール-1, 4-ジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、1, 4-ベンゼンジビニルエーテル、ハイドロキノンジビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、ジプロピレン

ジビニルエーテル、ヘキサンジオールジビニルエーテルなどの多官能ビニルエーテル化合物が挙げられる。

- [0032] 上記オキセタン化合物としては、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、1, 4-[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン、3-エチル-3-(フェノキシメチル)オキセタン、ジ[1-エチル(3-オキセタニル)]メチルエーテル、3-エチル-3-(2-エチルヘキシルメチル)オキセタン、3-エチル-3-[[3-(トリエトキシシリル)プロポキシ]メチル]オキセタン、オキセタニルシルセスキオキセタン、フェノールノボラックオキセタンなどが挙げられる。
- [0033] 上記ビスクロオキシエステル化合物としては、1-フェニル-4-エチル-2, 6, 7-トリオキサビスクロ[2. 2. 2]オクタン、1-エチル-4-ヒドロキシメチル-2, 6, 7-トリオキサビスクロ[2. 2. 2]オクタンなどが挙げられる。
- [0034] 上記スピロオルソカーボネート化合物としては、1, 5, 7, 11-テトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカン、3, 9-ジベンジル-1, 5, 7, 11-テトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカン、1, 4, 6-トリオキサスピロ[4. 4]ノナン、2-メチル-1, 4, 6-トリオキサスピロ[4. 4]ノナン、1, 4, 6-トリオキサスピロ[4. 5]デカンなどが挙げられる。
- [0035] これらのカチオン重合性化合物は、単独で使用してもよく、また2種以上を併用してもよい。本発明のカチオン重合開始剤は、特にエポキシ化合物、オキセタン化合物、ビニルエーテル化合物を硬化させるのに好適である。
- [0036] 本発明のカチオン重合開始剤とカチオン重合性化合物との配合割合は、カチオン重合性化合物100部に対して、カチオン重合開始剤0.01~20部、好ましくは0.1~10部であるが、適当な配合割合は、カチオン重合性化合物の性質、エネルギー線の種類、照射量、所望の硬化時間、さらには、硬化時の温度、湿度、塗膜厚などの要因を考慮することにより決定される。
- [0037] 本発明のカチオン重合開始剤は、カチオン重合性化合物への溶解を容易にするため、予め、溶剤類、例えば、沸点150℃以上の有機溶剤(g)として例示した溶剤の溶液にして使用することができる。
- [0038] 本発明のカチオン重合開始剤には、必要により従来公知の増感剤を併用することができる。このような増感剤としては、アントラセン、9, 10-ジブトキシアントラセン、フ

エニルシクロヘキシルケトン、チオキサントン、フェノチアジン、クロロチオキサントン、キサントン、ジフェニルアントラセン、ルブレン、カルバゾール、ナフトール、ペリレンおよびこれらの誘導体など、従来公知のものが挙げられる。

これらの増感剤を併用する場合の配合量は、本発明のカチオン重合開始剤100部に対して、増感剤5～100部、好ましくは10～50部である。

[0039] 本発明の硬化性組成物は、カチオン重合性化合物に、本発明のカチオン重合開始剤を、必要な時は加熱下、溶解することによって得られる。本発明の硬化性組成物は、通常、透明な液状物として使用されるが、用途により顔料、染料、充填剤、静電防止剤、難燃剤、消泡剤、流動調整剤、酸化防止剤などを、溶解またはサンドミルや3本ロールによる混練などの方法で混合して用いられる。

[0040] 本発明の硬化性組成物は、紫外線や可視光などの光、電子線あるいはX線さらには γ 線などの活性エネルギー線を照射することにより、0.1秒～数分後に指触乾燥状態あるいは溶媒不溶の状態に硬化することができる。硬化するための光源としては、カチオン重合開始剤の分解を誘発するエネルギーを有するものであれば、いかなるものでもよいが、好ましくは、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、カーボンアークランプによる紫外線や可視光、さらには太陽光線などが用いられる。また、半導体レーザー、アルゴンレーザー、He-Cdレーザーなどのレーザー光源を用いてもよい。エネルギー線の暴露は、エネルギー線の強度にもよるが、通常は0.1秒～10秒程度で十分である。しかし、比較的厚い塗装物については、それ以上の時間をかけるのが好ましい。また、必要により、カチオン重合反応を促進するために加熱してもよい。

[0041] 本発明の硬化性組成物は、金属、木材、ゴム、プラスチック、ガラス、セラミック製品などにロールコーター、スピンコーター、スプレー、刷毛、印刷機などの方法により塗工され、活性エネルギー線を照射することで、本発明の硬化物が得られる。

本発明の硬化性組成物の具体的な用途としては、塗料、コーティング剤、インキ、レジストフィルム、液状レジスト、接着剤、成型材、注型材料、パテ、ガラス繊維含浸剤、目止め剤、および光造形などが挙げられる。

実施例

[0042] 以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

(実施例1)

100mlの反応容器に、ヘキサフルオロリン酸カリウム(KPF_6)4.28g(23.3mmol)、アセトニトリル10ml、ジフェニルスルフィド3.61g(19.4mmol)、ジフェニルスルホキシド4.05g(20.0mmol)、および無水酢酸5.94g(58.2mmol)を仕込み、均一に混合した後、濃硫酸2.28g(23.3mmol)を室温で60分間かけて滴下した。途中発熱により温度が上昇したが、40℃を超えないように冷却した。40℃で1時間攪拌後、室温まで冷却し、水20mlを加えて10分間攪拌したところ、油状物が分離した。これに酢酸エチル20mlを加えて油状物を溶解させ、有機層を分液した。この有機層を20%苛性ソーダ10mlと、さらに水10mlで3回洗浄した後、アセトニトリルと酢酸エチルを減圧下で留去して、やや黄みをおびた固形物9.72g(収率:97%)を得た。

^{13}C -NMR、IRおよびHPLC(高速液体クロマトグラフ装置 L-7000使用、日立製作所製、商品名、以下、同様)による分析の結果、得られた生成物は、ヘキサフルオロリン酸(4-フェニルチオフェニル)ジフェニルスルホニウムを98.0%、ビスヘキサフルオロリン酸チオジ-*p*-フェニレンビス(ジフェニルスルホニウム)を0.8%、および未反応原料であるジフェニルスルフィド0.5%とジフェニルスルホキシド0.7%を含んでいた。

[0043] (実施例2)

100mlの反応容器に、ヘキサフルオロリン酸ナトリウム(NaPF_6)3.91g(23.3mmol)、アセトニトリル8ml、ジフェニルスルフィド3.61g(19.4mmol)、ジフェニルスルホキシド4.05g(20.0mmol)、および無水酢酸5.94g(58.1mmol)を仕込み、均一混合した後、濃硫酸2.28g(23.3mmol)を40℃以下の温度で40分間かけて滴下した。40℃で2時間攪拌後、室温まで冷却し、水20mlと酢酸エチル20mlを加えて10分間攪拌し、有機層を分液した。この有機層を水10mlで洗浄しながら、40%苛性ソーダで水層のpHを7~8に調整した後、さらに水10mlで2回洗浄した。この有機層にプロピレンカーボネート10gを加えた後、減圧下100℃以下でアセトニトリルと酢酸エチルを留去して、固形分濃度50%の淡黄色の溶液19.4g(収率:97%)を得た。

^{13}C -NMR、IRおよびHPLCによる分析の結果、この溶液は、プロピレンカーボネートを50.1%含み、残りの49.9%の組成は、ヘキサフルオロリン酸(4-フェニルチオフェニル)ジフェニルスルホニウム97.7%、ビスヘキサフルオロリン酸チオジ-*p*-フェニレンビス(ジフェニルスルホニウム)0.8%、および未反応原料のジフェニルスルフィド0.8%とジフェニルスルホキシド0.7%であった。

[0044] (実施例3)

ジフェニルスルホキシドを4,4'-ジメチルジフェニルスルホキシド4.61g(20.0mmol)とした以外は、実施例1と同様にして、やや黄みをおびた固形物10.12g(収率:96%)を得た。

生成物は、 ^{13}C -NMR、IRおよびHPLCによる分析の結果、ヘキサフルオロリン酸(4-フェニルチオフェニル)-4,4'-ジメチルジフェニルスルホニウムを99.1%、ビスヘキサフルオロリン酸チオジ-*p*-フェニレンビス(4,4'-ジメチルジフェニルスルホニウム)を0.4%、および未反応原料のジフェニルスルフィド0.2%、4,4'-ジメチルジフェニルスルホキシド0.3%を含んでいた。

[0045] (実施例4)

ジフェニルスルフィドを4-ベンゾイルジフェニルスルフィド5.63g(19.4mmol)とした以外は、実施例1と同様にして、やや黄みをおびた固形物11.37g(収率:96%)を得た。

生成物は、 ^{13}C -NMR、IRおよびHPLCによる分析の結果、ヘキサフルオロリン酸[4-(4-ベンゾイルフェニル)チオフェニル]-ジフェニルスルホニウムを98.6%、未反応原料の4-ベンゾイルジフェニルスルフィド0.8%、ジフェニルスルホキシド0.6%を含んでいた。

[0046] (実施例5)

ジフェニルスルホキシドの量を3.80g(18.8mmol)とした以外は、実施例1と同様にして、やや黄味をおびた固形物9.42g(収率97%)を得た。

^{13}C -NMR、IRおよびHPLC(高速液体クロマトグラフ装置 L-7000使用、日立製作所製、商品名、以下、同様)による分析の結果、得られた生成物は、ヘキサフルオロリン酸(4-フェニルチオフェニル)ジフェニルスルホニウムを98.0%、ビスヘキ

サフルオロリン酸チオジー-p-フェニレンビス(ジフェニルスルホニウム)を0.5%、および未反応原料であるジフェニルスルフィド1.2%とジフェニルスルホキシド0.3%を含んでいた。

[0047] (実施例6)

ヘキサフルオロリン酸カリウムをヘキサフルオロアンチモン酸カリウム(KSbF_6) 5.86g (21.3mmol)、濃硫酸の量を2.08g (21.3mmol)とした以外は、実施例1と同様にして、やや黄みをおびた固形物11.31g(収率:96%)を得た。

生成物は、 ^{13}C -NMR、IRおよびHPLCによる分析の結果、ヘキサフルオロアンチモン酸(4-フェニルチオフェニル)ジフェニルスルホニウムを98.5%、ビスヘキサフルオロアンチモン酸チオジー-p-フェニレンビス(ジフェニルスルホニウム)を0.8%、および未反応原料のジフェニルスルフィド0.4%、ジフェニルスルホキシド0.3%を含んでいた。

[0048] (実施例7)

ヘキサフルオロリン酸ナトリウム(NaPF_6)をヘキサフルオロアンチモン酸ナトリウム(NaSbF_6) 5.52g (21.3mmol)、濃硫酸の量を2.08g (21.3mmol)とした以外は、実施例2と同様にして、固形分濃度50%の淡黄色の溶液22.6g(収率:96%)を得た。

この溶液は、 ^{13}C -NMR、IRおよびHPLCによる分析の結果、プロピレンカーボネートを49.8%含み、残りの50.2%中の組成は、ヘキサフルオロアンチモン酸(4-フェニルチオフェニル)ジフェニルスルホニウム98.2%、ビスヘキサフルオロアンチモン酸チオジー-p-フェニレンビス(ジフェニルスルホニウム)1.0%、および未反応原料のジフェニルスルフィド0.2%、ジフェニルスルホキシド0.6%であった。

[0049] (実施例8)

ジフェニルスルホキシドを3.80g (18.8mmol)、ヘキサフルオロリン酸カリウムをヘキサフルオロアンチモン酸カリウム(KSbF_6) 5.86g (21.3mmol)、濃硫酸の量を2.08g (21.3mmol)とした以外は、実施例1と同様にして、やや黄みをおびた固形物11.07g(収率:97%)を得た。

生成物は、 ^{13}C -NMR、IRおよびHPLCによる分析の結果、ヘキサフルオロアンチ

モン酸(4-フェニルチオフェニル)ジフェニルスルホニウムを98.9%、ビスヘキサフルオロアンチモン酸チオジー-p-フェニレンビス(ジフェニルスルホニウム)を0.4%、および未反応原料のジフェニルスルフィド0.5%、ジフェニルスルホキシド0.2%を含んでいた。

[0050] (比較例1)

100mlの反応容器に、ヘキサフルオロリン酸カリウム(KPF_6)5.36g(29.1mmol)と酢酸5.36gを仕込み、攪拌、混合した後、濃硫酸2.91g(29.1mmol)を仕込み、30分間攪拌した。

この溶液に、ジフェニルスルホキシド4.05g(20.0mmol)、ジフェニルスルフィド3.61g(19.4mmol)、および無水酢酸5.94g(58.1mmol)を予め均一に溶解しておいた溶液を室温で滴下し、30分間攪拌した。さらに、75℃で1時間熟成した後、同温度で減圧下、酢酸を主成分とする溶媒を留去した。

この反応液を室温まで冷却した後、20mlのジクロロメタンと20mlの水を加えて攪拌し、分液した。得られた有機層をさらに水10mlで3回洗浄した後、ジクロロメタンを留去して、やや黄みをおびた固形物9.62g(収率:96%)を得た。

生成物は、 ^{13}C -NMR、IRおよびHPLCによる分析の結果、ヘキサフルオロリン酸(4-フェニルチオフェニル)ジフェニルスルホニウムを94.0%、ビスヘキサフルオロリン酸チオジー-p-フェニレンビス(ジフェニルスルホニウム)を0.8%、および未反応原料のジフェニルスルフィド2.2%、ジフェニルスルホキシド3.0%を含んでいた。

[0051] (比較例2)

比較例1で得られた固形物3.0gに、10mlのエタノールを加えて加熱攪拌した後、室温まで冷却すると結晶が析出した。この結晶をろ過で分離し、乾燥して2.2g(収率70%)の白色粉末を得た。

この白色粉末は、 ^{13}C -NMR、IRおよびHPLCによる分析の結果、ヘキサフルオロリン酸(4-フェニルチオフェニル)ジフェニルスルホニウムを99.4%、ビスヘキサフルオロリン酸チオジー-p-フェニレンビス(ジフェニルスルホニウム)を0.4%、および未反応原料のジフェニルスルフィド0.1%、ジフェニルスルホキシド0.1%を含んでいた。

[0052] (比較例3)

ヘキサフルオロリン酸カリウム(KPF_6) 2.86g (17.0mmol)、濃硫酸1.70g (17.0mmol)とした以外は、比較例1と同様にして、やや黄みをおびた固形物8.12g (収率:93%)を得た。

この固形物は、 ^{13}C -NMR、IRおよびHPLCによる分析の結果、ヘキサフルオロリン酸(4-フェニルチオフェニル)ジフェニルスルホニウムを83.3%、ビスヘキサフルオロリン酸チオジ-*p*-フェニレンビス(ジフェニルスルホニウム)を1.0%、および未反応原料のジフェニルスルフィド6.7%、ジフェニルスルホキシド9.0%を含んでいた。

[0053] (比較例4)

ヘキサフルオロリン酸カリウム(KPF_6)をヘキサフルオロアンチモン酸ナトリウム(NaSbF_6) 5.86g (21.3mmol)とした以外は、比較例1と同様にして、やや黄みをおびた固形物10.72g (収率:92%)を得た。

この固形物は、 ^{13}C -NMR、IRおよびHPLCによる分析の結果、ヘキサフルオロアンチモン酸(4-フェニルチオフェニル)ジフェニルスルホニウムを93.0%、ビスヘキサフルオロアンチモン酸チオジ-*p*-フェニレンビス(ジフェニルスルホニウム)を1.0%、および未反応原料のジフェニルスルフィド3.0%、ジフェニルスルホキシド3.0%を含んでいた。

[0054] (比較例5)

比較例3で得られた固形物3.0gを、10mlのエタノールに加熱溶解した後、室温まで冷却すると結晶が析出した。この結晶をろ過で分離し、乾燥して2.0g (収率64%)の白色粉末を得た。

得られた白色粉末は、 ^{13}C -NMR、IRおよびHPLC分析の結果によると、ヘキサフルオロアンチモン酸(4-フェニルチオフェニル)ジフェニルスルホニウムを99.4%、ビスヘキサフルオロアンチモン酸チオジ-*p*-フェニレンビス(ジフェニルスルホニウム)を0.4%、および未反応原料のジフェニルスルフィド0.2%を含み、ジフェニルスルホキシドは検出されなかった。

[0055] (比較例6)

市販のヘキサフルオロリン酸(4-フェニルチオフェニル)ジフェニルスルホニウムとビスヘキサフルオロリン酸チオジ-*p*-フェニレンビス(ジフェニルスルホニウム)の混合物のプロピレンカーボネート溶液であるUVI-6990(DOW社製)を、カチオン重合開始剤として以下の比較評価に用いた。

この開始剤の固形分は44.0%、HPLCによる分析の結果、固形分中に、ヘキサフルオロリン酸(4-フェニルチオフェニル)ジフェニルスルホニウムを25.4%、ビスヘキサフルオロリン酸チオジ-*p*-フェニレンビス(ジフェニルスルホニウム)を61.4%、同定できない化合物13.2%を含んでいた。

[0056] (比較例7)

市販のヘキサフルオロアンチモン酸(4-フェニルチオフェニル)ジフェニルスルホニウムとビスヘキサフルオロアンチモン酸チオジ-*p*-フェニレンビス(ジフェニルスルホニウム)の混合物のプロピレンカーボネート溶液であるUVI-6974(DOW社製)を、カチオン重合開始剤として以下の比較評価に用いた。

この開始剤の固形分は49.8%、HPLCによる分析の結果、固形分中に、ヘキサフルオロアンチモン酸(4-フェニルチオフェニル)ジフェニルスルホニウムを28.7%、ビスヘキサフルオロアンチモン酸チオジ-*p*-フェニレンビス(ジフェニルスルホニウム)を63.5%、同定できない化合物7.8%を含んでいた。

[0057] 実施例1~8、比較例1~5で得られた生成物、および比較例6、7の市販のカチオン重合開始剤を、カチオン重合性化合物である脂環式エポキシ樹脂に配合して、下記に示した硬化性試験を行った結果を表1に示す。この結果から、本発明によって得られるモノスルホニウム塩は、一般にモノスルホニウム塩に比べて光重合開始能が高いと言われているビススルホニウム塩とモノスルホニウム塩との混合物である市販品と比較しても、エポキシ樹脂の硬化性が良好で、硬化塗膜の鉛筆硬度が高いことがわかる。

[0058] [表1]

試験例	生成物	アニオンの種類	モノスルホニウム塩含有量(%)	未反応原料の含有量(%)	硬化性試験	
					硬化時間(秒)	塗膜硬度
1	実施例1	PF_6^-	98.0	1.2	130	2H
2	実施例2	PF_6^-	97.7	1.5	135	2H
3	実施例3	PF_6^-	99.1	0.5	125	2H
4	実施例4	PF_6^-	98.6	1.4	130	2H
5	実施例5	PF_6^-	98.0	1.5	125	2H
6	比較例1	PF_6^-	94.0	5.2	225	H
7	比較例2	PF_6^-	99.4	0.2	125	2H
8	比較例3	PF_6^-	83.3	15.7	430	HB
9	(比較例6)	PF_6^-	25.4	不明	120	3H
10	実施例6	SbF_6^-	98.5	0.7	170	3H
11	実施例7	SbF_6^-	98.2	0.8	175	3H
12	実施例8	SbF_6^-	98.9	0.7	165	3H
13	比較例4	SbF_6^-	93.0	8	240	2H
14	比較例5	SbF_6^-	99.4	0.2	165	3H
15	(比較例7)	SbF_6^-	28.7	不明	165	3H

BEST AVAILABLE COPY

[0059] <硬化性試験方法>

実施例1、3～6、8および比較例1～5については、各例で得た生成物10部を、プロピレンカーボネート10部に加えて加温し、50%プロピレンカーボネート溶液を調製した。実施例2、7については、得られた50%プロピレンカーボネート溶液をそのまま用いた。

(1) 試験例1～9

実施例1～5および比較例1～3で得た生成物(主成分:モノスルホニウム PF_6^- 塩)の50%プロピレンカーボネート溶液5部を、カチオン重合性化合物であるUVR-6110[UCC社製、商品名、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート(脂環式エポキシ樹脂)]100部に配合して、配合液を調製した。試験例9については、比較例6に記載の市販のカチオン重合開始剤(PF_6^- 塩)5部を、100部のUVR-6110に配合して、配合液を調製した。

(2) 試験例10～15

実施例6～8および比較例4、5で得た生成物(主成分:モノスルホニウム SbF_6^- 塩)の50%プロピレンカーボネート溶液1部を、UVR-6110(前出)100部に均一混合

して、配合液を調製した。試験例15については、比較例7に記載の市販のカチオン重合開始剤(SbF_6 塩)1部を、100部のUVR-6110に配合して、配合液を調製した。

#16のバーコーターを用いて、上記の配合液を膜厚約 $35\mu\text{m}$ でポリエステルフィルム(フィルム厚 $80\mu\text{m}$)に塗布した。これを下記条件で光硬化させ、塗膜の硬化速度と鉛筆硬度を試験した。

<条件>

- ・紫外線照射装置: ベルトコンベア式UV照射装置(アイグラフィック社製)
- ・ランプ: メタルハライドランプ($120\text{w}/\text{cm}$ 、 1.5kW 、照射距離 18cm)
- ・紫外線の照射条件: コンベアスピード $4.5\text{m}/\text{分}$ 、照射回数1回

[0060] (1) 硬化速度試験

上記の速度で移動するコンベアに、前記配合液を塗布したポリエステルフィルムを載せて、紫外線照射を行い、その後、塗膜の鉛筆硬度がHBに到達するまでの時間(表1中の硬化時間)により、硬化速度を評価した。この時間が短いほど、高速硬化すること、すなわち、使用したスルホニウム塩の光重合開始剤としての能力が優れていることを示す。

(2) 塗膜硬度試験

上記の硬化塗膜を室温に放置後、塗膜硬度が一定になったときの鉛筆硬度(表1中の塗膜硬度)を測定した。鉛筆硬度が高いほど、光カチオン重合性モノマーの重合率が良好であることを示す。

[0061] <溶解性試験>

試験例16、17

試験例5および9で使用したカチオン重合開始剤のプロピレンカーボネート溶液20部を、各種有機溶剤100部に添加したときの溶解状態で評価した。結果を表2に示す。

評価基準 A: 透明で均一に溶解、B: わずかに濁りがある、C: 白濁または2層に分離

[0062] [表2]

試験例	生成物	酢酸エチル	メタノール	塩化メチレン	クロロホルム	テトラヒドロフラン	アセトン	メチルエチルケトン	メチルイソブチルケトン
16	実施例5	A	A	A	A	A	A	A	A
17	(比較例6)	C	C	B	A	A	A	A	C

[0063] <貯蔵安定性試験>

貯蔵安定性の促進試験として、カチオン重合開始剤溶液とカチオン重合性化合物との配合液を、80℃の貯蔵温度で保管したときの粘度変化を測定することで評価した。

試験例18、19

試験例5、9で使用したカチオン重合開始剤のプロピレンカーボネート溶液5部を、100部のUVR-6110(前出の脂環式エポキシ樹脂)に配合し、配合液200gを、250mlの褐色ポリビンに入れ、80℃の恒温槽に貯蔵した。

試験例20、21

試験例12、15で使用したカチオン重合開始剤のプロピレンカーボネート溶液3部を、100部のUVR-6110に配合し、配合液200gを、250mlの褐色ポリビンに入れ、80℃の恒温槽に貯蔵した。

貯蔵開始時、1週間目、2週間目、4週間目、6週間目に、25℃に温調した恒温槽で前記配合液を25℃に温調し、該配合液の粘度を測定した。結果を表3に示す。粘度上昇が小さいほど、カチオン重合性組成物として安定で、長期間保管ができることがわかる。

[0064] [表3]

試験例	生成物	アニオン	貯蔵後の粘度 (mPa・s)				
			開始時	1週間	2週間	4週間	6週間
18	実施例5	PF ₆ ⁻	480	480	480	500	500
19	(比較例6)	PF ₆ ⁻	485	485	550	610	650
20	実施例8	SbF ₆ ⁻	470	470	470	510	650
21	(比較例7)	SbF ₆ ⁻	480	920	4000	42000	測定不能

[0065] <参考例>

上記試験例において、モノスルホニウム塩を主体とする生成物中に未反応原料が多いほど、本生成物とカチオン重合性化合物の配合物において、塗膜の鉛筆硬度、特に、紫外線による硬化速度が低下する傾向がある。

そこで、未反応原料の影響を系統的に把握するため、試験例1の生成物のプロピレンカーボネート溶液とUVR-6110(前出)の配合物に、少量のジフェニルスルフィドとジフェニルスルホキシドを、いずれか単独または両方同時に加え、未反応原料(ジフェニルスルフィドとジフェニルスルホキシド)による上記配合物の硬化速度と塗膜硬度に対する影響を調べた。その結果を表4に示す。

なお、ジフェニルスルフィドとジフェニルスルホキシドの添加量(w)は、この添加量(w)と、元々、生成物中に存在する未反応の原料の量(x)との合計(y)が、当初、UVR-6110に配合した生成物の量(z)と、ジフェニルスルフィドとジフェニルスルホキシドの添加量(w)との合計に対し、3%、4%、6%になるようにした。

硬化性試験用の配合液は、プロピレンカーボネート50%のカチオン重合開始剤溶液3部を100部のUVR-6110に配合し、調製したものを用いた。

硬化性は、前述の硬化性試験方法に記載の条件で、上記の配合液を塗布したポリエステルフィルムを載せて、紫外線照射を行い、その後、塗膜の鉛筆硬度がHBに到達するまでの時間(表4中の硬化時間)、および紫外線照射して10分後の塗膜の鉛筆硬度(表4中の10分後の塗膜硬度)を測定することで、評価した。参考例1、10は、それぞれ、試験例1の生成物を用いた場合、試験例8の生成物を用いた場合の評価結果を示す。

[0066] [表4]

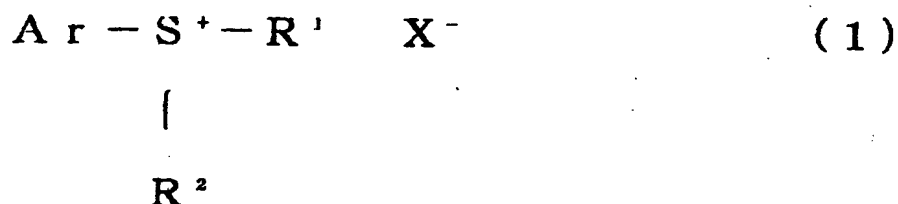
参考例	追加部数(w)		$[y \times 100]/[w+z]$ (%)	硬化性試験	
	ジフェニルスルホキシド	ジフェニルスルフィド		硬化時間 (秒)	10分後の 塗膜硬度
1	0	0	1.2	170	H
2	0.047	0	3.0	180	H
3	0	0.050	3.1	185	H
4	0.075	0	4.1	240	HB
5	0	0.073	4.0	225	HB
6	0.030	0.047	4.1	240	HB
7	0.129	0	6.0	> 600	B
8	0	0.128	6.0	> 600	B
9	0.064	0.071	6.2	> 600	B
10	0	0	15.7	> 600	3B

[0067] 表4の結果から、未反応原料のスルフィドとスルホキシドの残存量が、これらとスルホニウム塩の合計の4.0%以上になると、カチオン重合速度が阻害されるとともに、塗膜の硬度が低下することがわかる。

請求の範囲

- [1] アリール化合物(a)、スルホキシド化合物(b)、脱水剤(c)、およびアルカリ金属またはアルカリ土類金属の BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- または SbF_6^- 塩(d)を反応系内に仕込んだ後に、無機酸(e)を仕込んで、アリール化合物(a)とスルホキシド化合物(b)を脱水縮合させることを特徴とする、一般式(1)で示されるモノスルホニウム塩の製造方法。

[化1]



(式中、Arは置換されていてもよいアリール基を表す。 R^1 、 R^2 は置換されていてもよい炭化水素基または複素環基を表し、互いに同一であっても異なってもよい。 X^- は BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- または SbF_6^- を表す。)

- [2] 無機酸(e)が硫酸である請求項1記載の製造方法。
- [3] アリール化合物(a)とスルホキシド化合物(b)の脱水縮合によって得られた反応液に、沸点100℃以下の有機溶剤(f)および沸点150℃以上の有機溶剤(g)を添加し、該反応液に添加した有機溶剤(f)を留去する請求項1記載の製造方法。
- [4] 請求項1記載の製造方法で得られるモノスルホニウム塩からなることを特徴とするカチオン重合開始剤。
- [5] 請求項4記載のカチオン重合開始剤とカチオン重合性化合物とからなることを特徴とする硬化性組成物。
- [6] 請求項5記載の硬化性組成物を硬化してなる硬化物。

要 約 書

未反応原料の残存量が少なく、純度が96%以上である分子中にスルホニオ基を1個有するモノスルホニウム塩を精製工程なしに製造する。

アリール化合物(a)、スルホキシド化合物(b)、脱水剤(c)、およびアルカリ金属またはアルカリ土類金属の BF_4 、 PF_6 、 AsF_6 または SbF_6 塩(d)を反応系内に仕込んだ後に、無機酸(e)を仕込んで、アリール化合物(a)とスルホキシド化合物(b)を脱水縮合させる。